

⑤ Int. Cl.

⑥ 日本分類

⑦ 日本国特許庁

⑧ 特許出願公告

C 08 d 7/18
C 08 f 37/00
C 08 j 1/48
C 09 j 3/12
C 08 H 13/00
C 08 F 29/42

25(1) B 0
25(1) C 111-211
25(1) A 121-19
22 D 6
24 J 6
25(1) C 141-8

特 許 公 報

⑨ 公告 昭和 48 年(1973) 4 月 5 日

昭 48-10615

発明の数 1

(全 4 頁)

1

⑩ 陽イオン性合成ゴムラテックスの製造法

⑪ 特 願 昭 44-17671

⑫ 出 願 昭 44(1969) 3 月 8 日

⑬ 発 明 者 恩知鋼太郎

四日市市高花平 3 の 17 の 30

⑭ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社

東京都中央区京橋 1 の 1

⑮ 代 理 人 弁理士 大野善夫

発明の詳細な説明

本発明は、陽イオン(アニオン)界面活性剤の存在下に重合させて得られたアニオン性合成ゴムラテックスを簡易かつ経済的に陽イオン(カチオン)性ラテックスに転換させ、接着剤、防水剤、シーラント、アスファルト、セメント配合用として接着力がすぐれたカチオン性合成ゴムラテックスを製造する方法に関するものである。

従来、接着剤、結合剤などに応用されている合成ゴムラテックスは殆んど全てアニオン性ラテックスであるが、アニオン性ラテックスは各種の被着材に対して湿時接着力は多くの場合貧弱であり、また充填剤などを配合して接着剤を製造する場合などには、その安定化のため多くのアニオン、非イオン(ノニオン)界面活性剤の追加を必要とし、25 不可避免的に発泡、耐水性の低下、接着強度の劣化を招き、その用途が著しく制約されることは周知のことである。

アニオン性ラテックスをカチオン性ラテックスに転換させ応用面を拡大する試みは古くから各方面で行なわれ、天然ゴムラテックスが両性的性格を帯びている蛋白質を多く含んでいるため、その逆性化は最も早く成功し、ポジテックスなどの商品名で市販されている。合成ゴムラテックスについてはその有望性が論議されながらこれまでネオ 35 プレンラテックスが商業化されているにすぎない。

これまでアニオン性ラテックスを逆性化するた

めには、例外なく大量のノニオンを加えて酸性化するか、あるいは重合時にカチオン性化処方を用いられているが、いずれもコスト、物性の両面からまだ商品価値が評価される段階に到っていない。

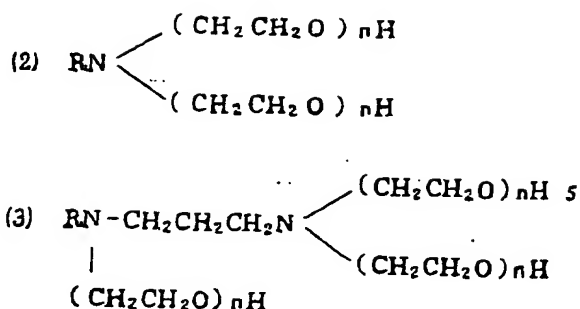
5 本発明者らは、アニオン性合成ゴムラテックスのカチオン性ラテックスへの簡易、経済的な転換について種々検討を行なつた結果、アニオン性合成ゴムラテックスにアルキルアミンにポリオキシエチレンを結合させた陽イオン界面活性剤とベタイン型またはイミダゾリン型界面活性剤あるいはリグニン誘導体の水溶性塩を添加した後、塩酸などの酸を注加してラテックスの pH を約 6.5 ~ 2.0 に下げるときは、ラテックスが極めて安定に変性され、接着性などの物性のすぐれたカチオン性ラテックスが低廉な処理コストで生産性よく製造されることを見出し、この知見に基づいて本発明を達成した。

本発明は、アニオン界面活性剤の存在下に重合させて得られたアニオン性合成ゴムラテックスに、
20 (1)アルキルアミンにポリオキシエチレンを結合させたカチオン界面活性剤と(2)イミダゾリン型またはベタイン型の界面活性剤あるいはリグニン誘導体の水溶性塩から選ばれた少なくとも 1 種を添加した後、酸を注加して pH を約 6.5 ~ 2 に低下させることによつてカチオン性合成ゴムラテックスを製造する方法である。

本発明のアニオン性ラテックスとしては、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ホリイソブレン、ブチルゴムなどすべての商品化されているアニオン性合成ゴムラテックスが使用される。

本発明のアルキルアミンにポリオキシエチレンを結合させたカチオン界面活性剤としては、例えば次の(1)~(3)式で示される。





(ここでnの合計は通常5~25程度が、またRは炭素数6~22程度のアルキル基が適当である。)

化合物が好適に使用される。これらはアニオン界面活性剤の酸による分解で遊離する有機酸と結合して凝固を起すことがない。

また本発明のリグニン誘導体の水溶性塩としてはチオニグニン、スルホン化リグニンなどのアンモニウム、ナトリウムおよびカリウム塩などが使用される。

本発明方法の詳細を説明すると、カチオン変性に際しアニオン性ラテックスに直接カチオンを添加することができないことは周知のとおりであるが、たとえばアニオン活性剤が分解された後においてカチオン活性剤を加えるとしても、アニオン活性剤の分解により遊離した有機酸はカチオン活性剤の官能基と結合し、カチオン活性剤の機能を失った無用の沈殿物となる。本方法において、このような惧れがないように、たとえ分解遊離した有機酸と反応しても凝固を起さないカチオン活性剤、即ちアルキルアミンにポリオキシエチレンを結合させたカチオン界面活性剤の使用を条件とする。一般のカチオン活性剤例えばトリメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルアミンアセテート、ポリアミン系レジンなどは前記の遊離脂肪酸と結合して無力化するので使用できない。

次に厚アニオン性ラテックスに上述の如きカチオンを添加したのみでは、工業的規模の変化性に当つてはエマルジョンは安定化を失ない、凝固、凝集を起しがちであるので、前述のような界面活性剤を加え、アルカリ性→中性→酸性移行中の過程においてラテックスの安定性を支える助剤とする。即ちアルキルイミダゾリン型、アミノエチルイミダゾリン型またはアルキルペタイン型の界面活性剤あるいはチオリグニン、スルホン化リグニ

ンなどのリグニン誘導体の水溶性塩は変性化に際して著しい安定化作用を発揮し、酸性化された後のラテックスにおいてカチオンとして働き、本発明の上記カチオン活性剤が比較的弱い陽イオン性であることを補う利点がある。これらの界面活性剤は2種以上を併用して用いることもできる。

酸性化に当りpHの範囲を6.5~2としたのは、カチオン性活性剤が大体pH 6.5以下において十分な機能を発揮すると同時に、実用上被覆材が酸性により害される場合にはなるべく高いpH域のものを用い、またある種のアエフロエマルジョン、例えばpH 2程度のものに対する混用には同程度のpH域のものを用いるのが有利だからである。また酸としては、塩酸、硫酸などの鉱酸、ギ酸、酢酸などの有機酸が好適に使用される。

本発明方法はポリブタジエン、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ポリイソブレン、ブチルゴムなどすべての商品化されているアニオン性合成ゴムラテックスに適用することができる。

なお、特記に直すことは、本発明は一般の商品化ラテックスのみならず、固形合成ゴム製造過程におけるラテックス、即ち塩や酸を加えて沈殿される前の、いわゆるストリップラテックスと称せられる最も安価なラテックスに効果に応用できることである。

本発明方法においては、従来公知の方法の如く変性化の過程においてノニオン活性剤を添加しないが、商品化されているラテックスにはノニオン活性剤を含有するものがあり、またセメントに配合する目的で特にノニオン活性剤を添加することもあるが、これらの理由に基づくノニオン活性剤の混入は差支えない。

かくして得られるカチオン性ラテックスは、極めて安定でエマルジョン状態の変化は全く認められず、その応用効果の向上には顕著なものがある。一例を挙げると、SBR、NBRラテックスは接着強度を増すためにカルボキシル基を導入したものが製造されているが、本発明方法により製造されたカチオン性ラテックスは安価なストリップラテックスによつてもそれらと同等以上の接着強度を発現させることができる。

応用効果について本発明によるSBRカチオン性ラテックスと従来のアニオン性ラテックスを対

比すると次表の如くである。

	応 用 手 段	本発明によるカチオン性SBRラテックス	従来のアニオン性SBRラテックス
(1)	カチオン性アスファルトエマルジョンと配合（接着剤、防水塗料、舗道工事、シーラント用など）	自由に混合でき、ゴム分を増すことにより定量的に物性が向上する。特に接着強度、耐水、耐熱、耐亀裂性などの改善が著しい。	実用性なし。
(2)	アスファルトエマルジョン・セメント・ラテックス混合使用（接着剤、防水工事、コーキング用など）	任意の比で混合でき、上記と類似の用途に供せられる。	実用不能。
(3)	酢ビエマルジョンとの混用	両者の特徴を併わせ発現できる効果的なブレンドラテックスが得られる。	一般に酢ビにアルカリを加えて使用するためブレンド効果は貧弱である。
(4)	充填剤などを加えた接着剤配合	セメント成品、金属面、合成繊維などに対する接着力がすぐれ、耐水性もまさる。	従来の方法によるコンパウンドは耐水性、接着力共に劣る。
(5)	セメント配合（モルタル、コンクリート、防水塗料、接着剤用など）	ブタジエン/スチレン比の広い範囲のものが自由な比率で各種セメントに配合でき、施工作業性にもすぐれ、金属面やセメント成品面との接着も優秀、多方面の用途にセメント/ゴム混合物が使用できる。	ブタジエンに対しスチレン比の高いラテックスに大量のノニオン活性剤とアンチフォーム剤を加えて実用化されているが、施工作業性不良で、施工直後にセメントペーストとラテックス分とが分離し易い。

次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に制約されるものではない。

実施例

(1) ラテックスのカチオン化操作

(1A) JSR 0561 SBR ラテックス（ブタジエン/スチレン比＝75/35、乳化剤脂肪酸石けん、固形分69%、pH 10）に対し、アルキルベタイン型両性界面活性剤（第一工業製薬社製、アモーゲン#15）1.5%、アルキルアミン・ポリオキシエチレン（ポリオキシエチレン10モル）2%を混和し、10%塩酸を35注加し、pH 2～5、固形分約65%のカチオン性ラテックスをつくる。

(1B) JSR 1500 固形SBR製造用ストリップラテックス（ブタジエン/スチレン比＝77/23、乳化剤ロジン酸石けん、固形分約4022%）に対し、アルキルイミダゾリン型両性界面活性剤（第一工業製薬社製、アモーゲン#8）1.8%、アルキルアミン・ポリオキシエチレン（ポリオキシエチレン15モル）1.5%を

加え、酢酸30%液を注加し、pH 6、固形分約20%のカチオン性ラテックスをつくる。

(1C) 上記(1A)と同様に処置してリグニン誘導体、例えばチオリグニンのアミン縮合物（チオリグニンの第一級、第二級アミン塩に対しホルムアルデヒド等を加えて縮合させたもの、商品名インデュリンW、WVP社製）チオリグニンのアンモニウムあるいはナトリウム塩またはリグニンスルホン酸塩を使用し、各タイプのSBR、NBR、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ブチルゴムのラテックスを陽イオン化した。

(2) カチオン性ラテックスの使用

(2A) (1A)の如くにして得たpH 2のSBRラテックス（固形分65%）を、カチオン性アスファルトエマルジョン（アスファルト分60%、pH 2）に対し、固形分比においてゴムがアスファルトの30%に当るよう配合する。但し所望物性に従って配合比は自由に変化できる。この混和物は防水塗料、道路舗装材、あるいはクルーその他の配合物を加えpH 6.5に上げて床用塩ビタイル用接着剤などにも用い

7

られる。

(2B) (1B) のようにして変性化した pH 6 のラテックスを用いて、セメントのモルタル配合に加える。セメントに対するゴム固形分比は 10 ~ 15% が普通であるが、弾性その他ゴムの特徴を多く発揮させるためには、高濃度のカチオン性ラテックスを用いてゴム比を 20 ~ 40% に上げることもできる。セメントの硬化を促進するため少量の塩化カルシウムをラテックス中に混合しておくこともでき、また混練作業性を高めるため HLB 値の大きいノニオン活性剤を添加することもできる。なお、セメントとしてはポルトランド、アルミナ両種に対して応用できる。

コンクリート配合についても効果があり、砂を用いずセメントとラテックスとのみを混合したセメントペーストはとくに防水塗料として極めて適切である。

更らに、(2A)、(2B) を適当な量比に、例えばゴム弾性を多く保持する必要がある用途に対しては(2B) 100 に対して(2A) を 30 以上、また弾性よりも強度を求める用途に対しては(2B) 100 に対して(2A) を 20 以下の割合で混和したものは短時間硬化性防水層用材料、コーキング剤などに有望である。

8

(2C) (1A) の如くにして得たカチオン性 SBR、あるいは NBR 固形ゴム製造用ラテックスを同様な処理により変性したものなどをベヒクルとし、これにクレーなどの充填剤、メチルセルローズなどの増粘剤その他を加え、pH 6 ~ 6.5 に調整し、織物パッキング用接着剤などの場合には固形分 50 ~ 60% 粘度 1 ~ 2 万 cps とし、建築接着剤(内装材貼りつけ用)などにするためには石油樹脂などの粘着性附与剤を加えて固形分 70 ~ 80% の濃度、粘度 5 ~ 15 cps とする。

以上は接着剤製造の一例であるが、多種類の変性ラテックスをベースとして、各種の配合処方を応用して多方面の用途に適する接着剤をつくることができる。

⑦特許請求の範囲

1 陰イオン界面活性剤の存在下に重合させて得られた陰イオン性合成ゴムラテックスに、(1)アルキルアミンにポリオキシエチレンを結合させた陽イオン界面活性剤と(2)イミダリン型またはベタイン型の界面活性剤あるいはリグニン誘導体の水溶性塩から選ばれた少なくとも 1 種を添加した後、酸を添加して pH を約 6.5 乃至 2 に低下させることを特徴とする陽イオン性合成ゴムラテックスの製造法。